



PCT/FR 03/02040

REC'D 22 SEP 2003

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 MAI 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01


REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

**Important** Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190600

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>03 JUIL 2002</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0208318</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>03 JUIL. 2002</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> Cabinet LAVOIX 2, place d'Estienne d'Orves 75441 PARIS CEDEX 09	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) BFF 02/0235			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  Catalyseurs à base de tungstène			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S)	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	3 rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75794	PARIS CEDEX 16
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>3 JUIL 2002</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0208318</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 180600	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)			BFF 02/0235		
<b>6 MANDATAIRE</b>					
Nom			MYON		
Prénom			Gérard		
Cabinet ou Société					
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	2, place d'Estienne d'Orves			
	Code postal et ville	75441	PARIS CEDEX 09		
N° de téléphone (facultatif)		01.53.20.14.20			
N° de télécopie (facultatif)					
Adresse électronique (facultatif)					
<b>7 INVENTEUR (S)</b>					
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée			
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>			
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :			
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Cabinet LAVOIX Gérard MYON - Mandataire CPI 95/1003				VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

5           **[0001]**    La présente invention concerne un nouveau catalyseur à base de tungstène sur support zircone, son procédé de préparation et ses utilisations en tant que catalyseur de réactions chimiques, notamment dans le domaine pétrochimique, en particulier le raffinage.

10           **[0002]**    L'oxyde de zirconium ou zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) est un solide largement utilisé dans la catalyse. Parmi les propriétés physiques qui le rendent tout à fait adapté pour cet usage, on peut citer son point de fusion élevé (3003 K), sa conductivité thermique basse et sa haute résistance à la corrosion par des acides.

15           **[0003]**    Du point de vue des propriétés chimiques, c'est un support amphotère, comme l'alumine, qui peut être utilisé dans des réactions d'oxydation et de réduction. La cristallisation et le frittage des cristallites par calcination ne sont pas désirés pour l'utilisation comme support.

20           **[0004]**    Il est connu que la zircone développe des propriétés acides par sulfatation et est active pour l'isomérisation de paraffines. La surface spécifique améliore l'activité catalytique. Cette surface peut être augmentée par le pH de précipitation. Diverses phases cristallographiques sont observées lors de la calcination de la zircone : tétragonale et monoclinique.

25           **[0005]**    La zircone peut être synthétisée par diverses méthodes comme la précipitation en solution aqueuse de sels de zirconium comme  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrCl}_4$  ou la méthode sol-gel.

30           **[0006]**    Les catalyseurs de tungstène/zircone ( $\text{W-ZrO}_2$ ) sont connus depuis longtemps et sont une alternative pour les réactions catalysées par des sites acides. L'avantage de ces solides sur les sulfates est qu'ils ne perdent pas le dopant lors du traitement thermique et ils se désactivent moins. Ils ont été

décrits par Hino et Arata (*J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979), 1148) comme des catalyseurs acides forts. La définition comme superacide initialement adoptée a été revue à la baisse, et on admet maintenant couramment que ce sont des acides forts, capables d'isomériser les paraffines linéaires en iso-paraffines à 523 K environ. Dans la mesure où les sites acides n'ont pas pu être identifiés, ces solides sont caractérisés par une composition chimique et un mode de préparation.

[0007] Le solide décrit par Hino et Arata, obtenu par imprégnation de zircone par le métatungstate d'ammonium, doit subir une activation à une température comprise entre 1073 K et 1123 K pour être utilisable en tant que catalyseur d'isomérisation des paraffines. Kresge *et al.* (US 5,902,767) ont décrit un catalyseur qui est actif après calcination à 873 K car il contient de faibles quantités de cuivre. Soled *et al.* (US 5,113,034) ont en revanche préparé un solide avec du sulfate ou du tungstate et obtiennent un solide, qui est actif après une calcination entre 450°C et 800°C. En fait les exemples démontrent que la première calcination à 600°C est suivie d'une calcination à 800°C avant le chargement du catalyseur. Par la suite, Soled (US 5,648,589) s'est démarqué des travaux de Hino en imprégnant la zircone par une solution de silicate et de tungstate.

[0008] Dans le brevet US 5,510,309, Chang *et al.* revendiquent un solide obtenu par coprécipitation de métatungstate d'ammonium et de  $ZrOCl_2$  utilisé après calcination au-delà de 700°C, en fait 825°C dans les exemples. Cette procédure conduit à un solide acide, qui peut être additionné de platine et de fer pour donner un catalyseur d'isomérisation de paraffines (US 6,124,232), de dimérisation d'oléfines (US 5,453,556) ou même de réduction des oxydes d'azote.

[0009] Il n'existe donc pas jusqu'ici de catalyseur tungstène/zircone à forte teneur en tungstène et sans additif, et actif après calcination à une température inférieure ou voisine de 700°C, voire 600°C.

[0010] De plus, un paramètre important à prendre en compte pour apprécier l'activité catalytique des catalyseurs dans diverses réactions

chimiques est le degré d'acidité du support catalytique. La structure des solides précédemment décrits a fait l'objet de nombreux travaux. La structure des sites acides de ces différents solides reste cependant toujours inconnue.

[0011] En effet, plusieurs auteurs proposent que les sites acides  
5 forts correspondent à la formation de micro domaines de trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ). Cette hypothèse permet de réconcilier plusieurs observations expérimentales : la croissance d'activité avec le pourcentage de tungstène (20% sur les plus actifs), la nécessité de chauffer le solide à une température ou le frittage commence à se manifester, ainsi que l'observation dans le spectre  
10 Raman des raies correspondant aux clusters de  $\text{WO}_3$ . E. Iglesia et al. (*J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 630-640) rapportent que, sur le solide tungstène/zircone décrit dans cette publication, les atomes de tungstène isolés sont dans un environnement octaédrique déformé, et qu'il n'y a pas de tungstène tétraédrique dans le cas de solide tungstène/zircone. Ce point de vue dominant  
15 est repris dans une publication de M. Scheithauer et al. (*J. Catal.*, **180**, (1998), 1-13).

[0012] Sohn et Park (*Langmuir*, **14**, (1998), 6140) ont préparé des catalyseurs  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  ne contenant que 5% de tungstène et qui présentent une  
20 raie Raman à  $935\text{ cm}^{-1}$  attribuée à des espèces tétraédriques. Cependant, cette bande disparaît au profit d'une bande attribuée au tungstène octaédrique lorsque la teneur en tungstène croît à 13%. De plus une bande à  $808\text{ cm}^{-1}$  atteste la présence de micro cristaux de  $\text{WO}_3$ .

[0013] On peut en déduire que les catalyseurs tungstène/zircone  
25 actuels comportent essentiellement du tungstène octaédrique, probablement en raison de la méthode de préparation basée sur l'utilisation des métatungstates qui ne se décomposent en ions  $\text{WO}_4^{2-}$  qu'à un pH très basique auquel la zircone ne fixe pas d'anions. Or les propriétés chimiques importantes, dont l'acidité, et les propriétés catalytiques dépendent de la coordination des atomes  
30 actifs : on s'attend à une acidité plus forte et des propriétés catalytiques plus sélectives pour des espèces tétraédriques.

[0014] Ainsi, la présente invention a pour objectif de fournir de nouveaux catalyseurs tungstène/zircone ne possédant pas les inconvénients précités, notamment lors de leurs utilisations dans les réactions catalytiques envisagées.

[0015] Plus précisément, un objectif de la présente invention consiste à fournir des catalyseurs tungstène/zircone à acidité élevée, en particulier plus élevée que les catalyseurs tungstène/zircone connus jusqu'à présent.

[0016] Un autre objectif de la présente invention est de fournir de nouveaux catalyseurs tungstène/zircone possédant des propriétés catalytiques améliorées par rapport aux catalyseurs de l'art antérieur, et plus spécifiquement des propriétés plus élevées en terme de sélectivité et/ou de cinétique et/ou de rendement.

[0017] Un autre objectif de la présente invention consiste à fournir de nouveaux catalyseurs à base de tungstène supporté sur zircone permettant de catalyser des réactions d'oxydation, d'époxydation, d'hydrodésulfuration, d'isomérisation, et autres, réactions effectuées notamment sur des produits provenant de l'industrie pétrochimique.

[0018] D'autres objectifs encore apparaîtront dans l'exposé de l'invention qui suit.

[0019] Ainsi, l'invention concerne tout d'abord un solide comprenant une monocouche d'oxyde de tungstène sur un support zircone, caractérisé en ce que le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination.

[0020] L'invention concerne plus spécifiquement un solide comprenant une monocouche d'oxyde de tungstène sur un support zircone, caractérisé en ce que :

a) le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination ;

b) la surface spécifique du solide, après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C, est comprise entre 50 et 300 m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement entre 65 et 200 m<sup>2</sup>/g, avantageusement entre 86 et 150 m<sup>2</sup>/g.

5       **[0021]** L'invention concerne plus spécifiquement un solide comprenant une monocouche d'oxyde de tungstène sur un support zircone, caractérisé en ce que :

a) le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination ;

10       b) la surface spécifique du solide, après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C, est comprise entre 50 et 300 m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement entre 65 et 200 m<sup>2</sup>/g, avantageusement entre 86 et 150 m<sup>2</sup>/g ;

15       c) le solide présente une acidité totale mesurée par adsorption d'ammoniac comprise entre 0,1 et 0,5 mmol/g, de préférence entre 0,2 et 0,4 mmol/g, avantageusement d'environ 0,35 mmol/g de solide, après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C.

20       **[0022]** Par "monocouche", on entend une seule couche moléculaire d'oxyde de tungstène, sans formation de cristaux de l'oxyde. En effet, la présence de cristaux de trioxyde de tungstène (WO<sub>3</sub>), qui présente du tungstène sous forme de coordination octaédrique, ne convient pas au solide selon la présente invention.

25       **[0023]** La coordination tétraédrique du tungstène est confirmée par spectrométrie Raman, une raie de résonance à 935 cm<sup>-1</sup>, maintenue après calcination à une température voisine de 600°C, voire supérieure à 700°C. Les raies de résonance vers 800 cm<sup>-1</sup> et 1000 cm<sup>-1</sup>, caractéristiques du tungstène octaédrique et de micro cristaux de WO<sub>3</sub> sont absentes du spectre Raman du solide selon la présente invention.

30       **[0024]** Le solide selon la présente invention comprend du tungstène, sous forme oxydée, déposé en monocouche sur un support zircone.



Le ratio tungstène/zircone (exprimé en poids de tungstène) peut être compris entre 0,5% et 80%, avantageusement entre 1% et 40%, de préférence entre 2% et 25%.

[0025] Le solide selon l'invention présente des propriétés  
5 catalytiques tout à fait intéressantes et présente en outre l'avantage, par rapport aux catalyseurs connus de l'art antérieur, de pouvoir être utilisé sans avoir subi de calcination préalable, généralement nécessaire pour activer le catalyseur. Il est cependant possible d'activer thermiquement le solide selon l'invention, et, dans de cas, une température de calcination inférieure à 800°C, plus  
10 particulièrement inférieure à 700°C, et avantageusement voisine ou inférieure à environ 600°C est suffisante. Cette température correspond également à la température suffisante pour régénérer le catalyseur. Le solide de l'invention peut bien entendu être calciné (activé et/ou régénéré) à des températures supérieures, telles que celles habituellement rencontrées pour les catalyseurs  
15 tungstène/zircone de l'art antérieur, températures qui sont généralement égales ou supérieures à 800°C. On notera cependant l'avantage économique et environnemental important de disposer de catalyseurs dont les températures d'activation et/ou régénération sont relativement basses, en particulier inférieures aux températures des catalyseurs disponibles jusqu'à présent.

[0026] Le solide selon la présente invention peut en outre  
20 comprendre un ou plusieurs métaux connus pour leurs activités catalytiques, comme par exemple, le platine, le palladium, le rhodium, le cobalt, le nickel, le fer, etc. Ainsi, les solides de l'invention peuvent être par exemple avantageusement additionnés de palladium ou de platine, afin de catalyser des  
25 réactions d'hydrogénation, par exemple hydrogénation de composés aromatiques des carburants en naphthènes.

[0027] La présente invention concerne également un procédé de  
préparation du solide tungstène/zircone, caractérisé en ce que l'on dépose une  
30 monocouche d'ions  $\text{WO}_4^{2-}$  sur un support zircone.

[0028] Le moyen d'obtenir de telles espèces supportées a été trouvé en utilisant un échange d'anions avec la zircone. Parmi les composés du tungstène, l'acide peroxotungstique ( $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ) est stable en milieu très acide, ce qui permet un échange ionique dans de bonnes conditions. L'utilisation de ce composé permet d'obtenir une monocouche de tungstène à la surface de la zircone, par exemple 20% en poids de tungstène, avec une surface initiale de zircone d'environ  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . De manière très surprenante le solide obtenu par cette technique présente une raie Raman importante à environ  $935 \text{ cm}^{-1}$ , attribuable au tungstène tétraédrique, sans bandes à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , ni à  $800 \text{ cm}^{-1}$  attribuables aux microcristaux octaédriques de trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ). Il doit être en outre signalé ici que ces spectres sont obtenus après chauffage sous air à  $600^\circ\text{C}$ .

[0029] Plus particulièrement, le procédé selon la présente invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- a) oxydation d'acide tungstique en acide peroxotungstique ( $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ) ;
- b) échange d'anions, en milieu acide, de préférence inférieur à pH 3, entre la solution d'acide peroxotungstique ainsi obtenu et un support zircone ( $\text{ZrO}_2$ ) hydraté ; et
- c) récupération du solide tungstène/zircone.

[0030] Dans la première étape a), l'oxydation de l'acide tungstique peut être effectuée selon diverses méthodes, avantageusement sous l'action de peroxyde d'hydrogène. Selon une alternative, il peut être avantageux d'oxyder du trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) hydraté dans le peroxyde d'hydrogène dilué de 10% à 80%, de préférence de 15% à 60%, par exemple à 30%. D'autres méthodes encore pourront être utilisées pour autant qu'elles conduisent à la formation d'anions  $\text{WO}_4^{2-}$ , seuls à pouvoir ensuite être échangés avec la zircone hydratée, en milieu acide, de préférence inférieur à pH 3, tout en conservant une structure tétraédrique.

[0031] Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un acide peroxotungstique ( $H_2W_2O_{11}$ ) très acide, possédant un pH inférieur à 3, et avec la particularité de se fixer facilement sur la zircone. En effet, le dioxyde de zirconium présente les propriétés d'être un solide amphotère et échangeurs  
5 d'anions dans cette zone acide ( $pH < 3$ ).

[0032] Des composés autres que le zirconium, tel que le titane sous forme d'oxyde par exemple, possèdent également la propriété d'être stables en milieu acide, et à ce titre peuvent avantageusement remplacer une partie ou la totalité de la zircone présente dans le support. Ainsi, la présente invention  
10 concerne également les catalyseurs comprenant une monocouche de tungstène tétraédrique sur un support composé de dioxyde de titane ( $TiO_2$ ) ou encore d'un mélange zircone/ $TiO_2$ . Dans la suite de la présente invention, le terme "zircone" fait référence à la zircone elle-même, mais aussi au dioxyde de titane seul ou en mélange avec la zircone.

[0033] Jusqu'à présent, les précurseurs utilisés pour fixer le tungstène sur la zircone étaient les métatungstates d'ammonium  $[(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}]$ , pour lesquels, il est connu des ouvrages généraux de chimie minérale (par exemple celui de P. Pascal) que le tungstène était engagé dans une structure de Keggin, formée d'octaèdres. Cette structure ne se transforme  
15 cependant en structure  $WO_4^{2-}$  tétraédrique qu'à des pH très basiques, valeurs de pH auxquelles la zircone n'échange plus que des cations.

[0034] Il a été découvert de manière surprenante que, selon le procédé de la présente invention, l'acide peroxotungstique se décompose à la surface de la zircone en espèces mononucléaires tétraédriques. Ceci a pour  
25 conséquence de modifier favorablement les propriétés acides du catalyseur obtenu. En effet, un catalyseur fortement acide améliore considérablement les propriétés, telles que par exemple cinétiques, sélectivités et rendements, de nombreuses réactions chimiques catalytiques, notamment dans le domaine de la pétrochimie. En particulier, le solide selon l'invention possède des propriétés  
30 d'oxydation inconnues jusqu'à présent sur les catalyseurs usuels dans lequel le tungstène se dissout plus facilement.

[0035] Ainsi, la présente invention concerne également l'utilisation du solide tungstène/zircone tel que défini précédemment comme catalyseur acide thermiquement stable, catalyseur d'oxydation et d'époxydation, ou encore  
5 d'hydrodésulfuration par addition de nickel. D'autres champs d'application sont par exemple l'isomérisation de paraffines et d'oléfines, l'hydrogénation des aromatiques, l'oxydation en phase liquide des composés soufrés ou des oléfines, la bromation d'oléfines et en général tous types de réactions connues catalysées généralement par les systèmes tungstène octaédrique/zircone  
10 (isomérisation des paraffines linéaires en isoparaffines : Hino et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979), 1148), par les systèmes tungstène/zircone modifiés par le fer ou additionnés de platine (isomérisation des alcanes à basses températures : Hsu et al., *Chem. Commun.*, (1992), 1645) ou encore par les systèmes tungstène/hydrotalcites (de Vos et al., *Catal. Today*, **60**,  
15 (2000), 209-218), pour ne citer que certaines de ces réactions, de manière non limitative.

[0036] Il a en effet été découvert de manière surprenante que les catalyseurs solides selon la présente invention présentent des propriétés  
20 catalytiques bien supérieures aux catalyseurs connus de l'art antérieur pour le même type de réaction. Parmi ces propriétés améliorées, on peut citer entre autres la plus faible température d'activation, environ 600°C (ou environ 873 K) par rapport à des températures avoisinant les 800°C pour les catalyseurs habituels, ce qui permet d'accroître la surface spécifique du catalyseur et donc  
25 son efficacité.

[0037] Alors que les solides obtenus dans l'art antérieur présentent une coordination octaédrique du tungstène ou des microcristaux de trioxyde de tungstène, la coordination tétraédrique du tungstène confère une plus grande acidité au solide selon l'invention, et par conséquent de meilleurs rendements  
30 pour les réactions à catalyse acide (telles que oxydation, époxydation, etc.).

[0038] En outre, le solide selon la présente invention possède une grande stabilité chimique et thermique, garantissant ainsi une meilleure régénérabilité du solide.

5 [0039] Ainsi, les solides selon l'invention trouvent une application tout particulièrement intéressante dans les réactions catalytiques d'oxydations de dérivés soufrés, notamment ceux présents dans les hydrocarbures, avant voire après raffinage. Les solides selon l'invention sont ainsi particulièrement adaptés pour la désulfuration des hydrocarbures, notamment des carburants,  
10 par exemple les essences, kérosènes et gazoles. En particulier, les solides selon la présente invention se sont révélés être des catalyseurs très performants dans les réactions d'oxydations des benzothiophènes et/ou dibenzothiophènes, substitués ou non.

[0040] Les composés soufrés sont particulièrement indésirables  
15 dans les hydrocarbures liquides. En effet, à la présence de soufre est associée la corrosion des appareillages et la détérioration des moteurs à combustion. Le soufre empoisonne également les catalyseurs métalliques utilisés dans le raffinage du pétrole et la conversion catalytique des effluents gazeux. Il est en outre reconnu que l'émission des produits soufrés dans l'atmosphère contribue  
20 aux pluies acides et à la formation d'ozone, et la spécification actuelle de 500 ppm maximum de soufre, dans le gazole notamment, doit décroître à seulement quelques ppm dans le futur, ce qui demandera des procédés de plus en plus efficaces.

[0041] Les composés soufrés, tels que les sulfures, bisulfures et  
25 mercaptans, sont d'élimination facile par des procédés de bas coût, mais les thiophènes, comme le benzothiophène (BT), les dibenzothiophènes (DBT) et leurs dérivés, notamment les dérivés substitués, sont plus difficiles à éliminer, étant donné qu'il s'agit de molécules réfractaires.

[0042] Il existe pourtant des procédés permettant d'éliminer le  
30 soufre du pétrole et ses dérivés par hydrodésulfuration des BT et des DBT. Cependant, le coût de ces procédés reste très élevé, principalement du fait des

conditions opératoires, de la consommation d'hydrogène, et des procédés de post-traitement des gaz, tel que le procédé Claus. De plus, les technologies actuelles de désulfuration des hydrocarbures nécessitent d'être améliorées pour conduire à des produits à teneur en soufre encore inférieure. Les coûts  
5 fixes augmentent malheureusement considérablement avec le niveau d'extraction. C'est pourquoi, des procédés alternatifs sont proposés, comme l'adsorption, les procédés biologiques et l'oxydation, cette dernière technique étant une alternative de bas coût qui peut éventuellement remplacer l'hydrodésulfuration.

10       **[0043]**    En particulier, le procédé d'oxydation des composés soufrés, tels que les BT et DBT, est notamment une alternative à l'hydrodésulfuration car ces composés sont oxydés en sulfoxydes et sulfones, solubles dans les solvants polaires et peuvent ainsi être facilement extraits par des moyens physiques, comme décrit dans la demande de brevet WO 01/48119.

15       **[0044]**    L'oxydation du dibenzothiophène a été prouvée être possible par des catalyseurs basiques comme les hydrotalcites, en présence de peroxyde d'hydrogène et d'un nitrile. Cependant, ces oxydes mixtes de Magnésium-Aluminium sont peu efficaces, du fait de leur forte basicité qui induit la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

20       **[0045]**    Les hydrotalcites à l'état de meixnerites réhydratées sont très actives, oxydant le DBT jusqu'à 98% en 30 minutes dans des systèmes liquides monophasiques, cette conversion atteignant 99% en 45 minutes dans un système à 3 phases. Cependant, il est nécessaire d'utiliser des composés comportant une fonction nitrile, conduisant à des sous-produits (acétamide  
25 notamment) difficiles à éliminer, rendant ainsi le procédé peu transposable à l'échelon industriel.

30       **[0046]**    De manière surprenante, il a été découvert que les solides selon la présente invention sont beaucoup plus actifs pour l'oxydation des thiophènes et dérivés tels que les BT et DBT, substitués ou non. En effet, la structure tétraédrique du tungstène étant très stable, même à hautes températures, il a pu être observé des conversions de l'ordre de 99% en des

temps de 5 minutes avec le peroxyde d'hydrogène, et de 70% après une heure avec l'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP), conversions qui sont tout à fait compatibles avec une application industrielle. Même en présence de solvant nitrile, les solides de la présente invention ne conduisent que peu ou pas du tout à la formation de sous-produits gênants

5       [0047]   La présente invention concerne donc également un procédé de désulfuration par oxydation de composés ou de compositions contenant des composés soufrés, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

10       a) mise en contact du composé ou de la composition à désulfurer avec un agent oxydant et un solide comprenant une monocouche de tungstène tétraédrique, déposée sur un support zircone ;

      b) réalisation de la réaction d'oxydation, dans un solvant approprié, de préférence à pression atmosphérique, et à une température appropriée, de préférence entre 20°C et la température d'ébullition du solvant ;

15       c) élimination des produits d'oxydation du composé ou de la composition de départ.

      [0048]   Il doit être compris que, dans le procédé ci-dessus, le support zircone peut être remplacé en totalité ou en partie par un support en dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), comme cela a déjà été indiqué plus haut.

20       [0049]   Par composé ou composition à désulfurer, on entend plus particulièrement les produits issus de la distillation du pétrole, qu'ils soient raffinés ou non. De tels produits issus de la distillation du pétrole sont par exemple les hydrocarbures, notamment les carburants, en particulier les essences, kérosènes et gazoles, plus spécifiquement les gazoles.

25       [0050]   Par composés soufrés, il doit être entendu de préférence les composés thiophéniques, habituellement présents dans les produits issus de la distillation du pétrole, tels que par exemple le benzothiophène (BT), le dibenzothiophène (DBT) et leurs dérivés, notamment leurs dérivés substitués par un ou plusieurs groupements, choisis notamment parmi les alkyles, en  
30       particulier le méthyle. Le procédé selon la présente invention s'est avéré par

exemple particulièrement efficace pour l'oxydation du DBT et ses dérivés substitués, tels que les mono-, di-, tri- ou tétra-alkylbenzothiophènes.

[0051] Grâce à la combinaison de l'agent oxydant et du catalyseur solide selon l'invention, les atomes de soufre des composés thiophéniques sont oxydés en groupements sulfones. Les composés sulfonés ainsi obtenus  
5 peuvent ainsi être facilement éliminés du milieu réactionnel selon des techniques classiques connues en soi, telles que décantation, séparation de phases, distillation, etc.

[0052] L'agent oxydant peut également être de tout type connu de  
10 l'homme du métier, et est avantageusement choisi parmi les peroxydes, notamment le peroxyde d'hydrogène ou l'hydroperoxyde de tert-butyle. Ces agents oxydants peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

[0053] De même les solvants seront choisis en fonction du composé ou de la composition à désulfurer et pourront par exemple être choisis parmi  
15 l'eau, les alcanes, par exemple hexane, heptane, octane, nonane, décane, les alcanols, par exemple le 2-butanol, les solvants polaires en général, comme par exemple les nitriles (acétonitrile) ou les éthers cycliques (tétrahydrofurane, dioxane). Le choix du solvant est en fait lié à la nature de la réaction à réaliser, et sera ainsi surtout guidé par des considérations de non toxicité en général.  
20 requises pour des applications industrielles et eu égard à la protection de l'environnement. Il est bien entendu que des mélanges de solvants peuvent être utilisés, et également que la réaction peut avoir lieu en phase homogène, hétérogène, monophasique, biphasique, voire triphasique. Le composé ou la composition à désulfurer peut également servir de solvant à la réaction.

[0054] Il peut en outre être avantageux d'extraire les sulfones du milieu réactionnel au fur et à mesure de leur formation de manière à déplacer l'équilibre réactionnel et accroître ainsi l'efficacité du procédé. Bien qu'il soit préféré de conduire la réaction d'oxydation en milieu homogène, l'utilisation de solvant polaire dans un milieu réactionnel multiphasique présente ainsi  
30 l'avantage de solubiliser les sulfones et déplacer ainsi l'équilibre comme décrit précédemment.



[0055] Le rapport oxydant/composés à oxyder peut varier dans de larges proportions, selon les conditions opératoires, la nature de l'oxydant, du composé à oxyder, du solvant utilisé et le taux de transformation souhaité ainsi que de la durée de la réaction envisagée. Ainsi, le rapport oxydant/composés à oxyder peut par exemple varier de 100/1 à 1/100, de préférence de 100/1 à 1/1. Des résultats tout à fait satisfaisant ont été obtenus avec des ratios oxydant/composés à oxyder compris entre 20/1 et 1/1, tout particulièrement compris entre 10/1 et 2/1.

10 [0056] Le procédé de l'invention s'est ainsi montré être particulièrement efficace pour l'oxydation des composés thiophéniques contenus dans les gazoles, avec des taux de conversion en sulfones compris généralement entre 80% et 99,9% selon les conditions opératoires.

[0057] La présente invention concerne par conséquent également les carburants, notamment les gazoles, désulfurés par le procédé de la présente invention.

[0058] Les exemples suivants illustrent les objets de la présente invention, sans toutefois la limiter d'aucune façon.

20

#### **Exemple A : Préparation et caractérisation des catalyseurs solides**

##### **Exemple A1 : Préparation du support**

Le support zircone est disponible dans le commerce (par exemple chez MEL® Chemicals) ou bien encore peut être préparé selon des techniques connues en soi, et par exemple selon le mode opératoire suivant :

On réalise une précipitation d'hydroxyde de zirconium à pH = 9, à partir de 100 mL d'une solution 0,4 M de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  et d'une solution d'ammoniaque (28%). La suspension est vieillie pendant 2 heures, puis séparée par centrifugation, lavée plusieurs fois avec de l'eau déionisée jusqu'à élimination complète des anions chlorures. Le gel blanc obtenu est séché à 110°C pendant 22 h, puis broyé.

Exemple A2 : Préparation du catalyseur

Des catalyseurs tungstène/zircone, avec différentes teneurs en tungstène ont été préparés à partir de zircone obtenue par sol-gel, et utilisée à l'état hydraté, selon les modes opératoires suivants :

a) Préparation de  $ZW_{0,1600}$

Une solution d'acide tungstique 0,1 M est réalisée par dilution de 6,25 g d'acide tungstique dans 250 mL de peroxyde d'hydrogène à 35%. On fait ensuite l'échange anionique entre la solution d'acide tungstique et l'hydroxyde de zirconium. On compte 75 mL de solution pour 5g d'hydroxyde, dans le cas étudié, 10 g d'hydroxyde de zirconium dans 150 mL de solution d'acide tungstique. L'ensemble est agité pendant 15 min, filtré puis placé à l'étuve à 80°C pendant 24 heures. Enfin, le solide est calciné sous air (débit 20 cm<sup>3</sup>/min) à 600°C pendant 3 heures. Cette zircone tungstée contient 19,4% de tungstène.

b) Préparation de  $ZW_{0,25700}$

On prépare une solution d'acide tungstique à 0,25 M par dilution de 15,62 g d'acide tungstique dans 250 mL de peroxyde d'hydrogène à 35%. La suite de la préparation est identique à celle de  $ZW_{0,1600}$ , le solide étant calciné à 700°C au lieu de 600°C. Cette zircone tungstée contient 19,8% de tungstène, ce qui montre que l'équilibre est entièrement déplacé vers la fixation de tungstène sur la zircone.

c) Préparation de Zr-1, Zr-2, Zr-3 et Zr-4

Pour ces catalyseurs, on a utilisé une zircone commerciale disponible chez MEL® Chemicals (référence MELCAT F20 922/1), de surface spécifique de 309 m<sup>2</sup>/g, échangée par une solution d'acide pertungstique 0,12 M à température ambiante.

Le solide (désigné par Zr-1 dans la suite) a été obtenu en utilisant un excès de tungstène (50 mL de solution 0,1 M pour 2 g de solide). Des catalyseurs Zr-2 à Zr-4, moins concentrés, sont obtenus en diminuant la quantité de solution de tungstène.

5

Ont ainsi été préparés les solides Zr-1, Zr-2, Zr-3 et Zr-4, dont les teneurs en tungstène W% (exprimées en pourcentage en poids de tungstène) sont données dans le Tableau I suivant :

**- Tableau I -**

Catalyseur	W%
Zr-1	20,61
Zr-2	2,14
Zr-3	5,19
Zr-4	10,17

10

**d) Préparation d'un catalyseur non-conforme à l'invention**  
(exemple comparatif)

Le catalyseur ZW<sub>1</sub> a été préparé selon la méthode décrite par E. Iglesia et al., *J. Catal.*, **194**, (2000), 175-187 :

15

De la zircone hydratée (1 g) est imprégnée à température ambiante par 0,29 mL de métatungstate en solution aqueuse (0,23 M) et agitée pendant 1 heure. Le solide résultant est séché pendant 12 heures à 110°C, puis calciné à 800°C pendant 3 heures sous air sec (20 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>). Ce solide contient

20

19,1% de tungstène et est désigné par ZW<sub>1</sub> dans la suite.

**Caractérisations physico-chimiques des solides**

Les catalyseurs solides Zr-1 à Zr-4 ont été analysés pour leurs propriétés physiques et chimiques, avec les résultats suivants :

a) Diffraction des rayons X

La structure de ces solides, confirmé par diffraction de rayons X, est plutôt amorphe (absence de micro cristaux de  $WO_3$ ) avec de faibles proportions de zirconie tétraédrique révélée par la bande large à  $2\theta$  égale à  $30^\circ$ .

b) Propriétés texturales

Les isothermes d'adsorption de ces solides sont de type I correspondant à des échantillons microporeux. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons imprégnés et évacués sur vide à 523 K. Aucune calcination n'a été faite avant ce traitement. Les propriétés sont résumées dans le tableau II suivant :

- Tableau II -

Catalyseur	$S_{TOT,BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{microporeux}$ ( $m^2/g$ )	$V_{microporeux}$ ( $mL/g$ )
Zircone de départ	308,8	188,3	0,085
Zr-1	295,5	111,5	0,044
Zr-2	313,6	189,9	0,083
Zr-3	349,3	195,1	0,087
Zr-4	370,7	233,6	0,103

L'incorporation de tungstène sur la zircone a pour effet une augmentation des propriétés texturales pour une teneur en tungstène variant de 2 à 10 %, et diminuant avec une teneur en tungstène de 20 %.

c) Spectroscopie Raman

Le spectre Raman du solide tungstène/zircone  $ZW_{0,1600}$ , préparé avec une concentration 0,1 M d'acide tungstique, puis calciné à  $600^\circ C$  est présenté sur la Figure 1. Sur cette même Figure 1 a été porté le spectre Raman du catalyseur tungstène/zircone  $ZW_T$ .

Sur cette Figure I sont portés :

- en abscisse, les longueurs d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  ;
- en ordonnée, l'amplitude du signal;
- en pointillé, le spectre Raman du catalyseur  $\text{ZW}_{0,1600}$  ; et
- en trait plein, le spectre Raman du catalyseur  $\text{ZW}_1$ .

La bande à  $935 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au tungstène tétraédrique, alors que le solide  $\text{ZW}_1$  présente les raies du tungstène octaédrique, en accord avec les publications de E. Iglesia et al. (cf. *supra*).

#### d) Aire spécifique

Le tableau III montre l'influence de la température de calcination et de la concentration de la solution d'acide tungstique sur l'aire BET et la taille des pores des solides selon la présente invention. Ces données sont déduites des isothermes d'adsorption d'azote sur les solides préparés à partir de zircone hydratée possédant une aire BET égale à  $211 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , et un diamètre moyen de pores de 1,4 nm.

- Tableau III -

Concentration $\text{H}_2\text{WO}_5$	0,1 M	0,25 M	0,5 M	$\text{ZW}_1$
T calcination : 600°C	$96 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $\varnothing = 1,6 \text{ nm}$	$121 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $\varnothing = 1,7 \text{ nm}$	$125 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $\varnothing = 1,8 \text{ nm}$	
T calcination : 800 °C	$55 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $4 < \varnothing < 7 \text{ nm}$	$44 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $4 < \varnothing < 8 \text{ nm}$	$43 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $4 < \varnothing < 8 \text{ nm}$	$44 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ $8 < \varnothing < 18 \text{ nm}$

#### e) Acidité des solides

L'acidité de ces solides a été mesurée par adsorption d'ammoniac, exprimée en mmole d'ammoniac par gramme de catalyseur et en mole d'ammoniac par mole de tungstène. Les résultats sont résumés dans le tableau IV ci-dessous.

- Tableau IV -

Catalyseurs	Tungstène (% en poids)	mmole NH <sub>3</sub> / g. de catalyseur	mole NH <sub>3</sub> /mole W
ZW <sub>0,1600</sub>	19,4	0,35	0,33
ZW <sub>0,1800</sub>	19,5	0,32	0,30
ZW <sub>I</sub>	19,1	0,14	0,14

Le catalyseur de l'invention présente un nombre de sites acides, par gramme ou mole de tungstène, double du catalyseur ZW<sub>I</sub>. Ceci est cohérent avec la coordination tétraédrique du tungstène des solides de la présente invention observée en Raman.

Ces propriétés acides correspondent aussi à des propriétés catalytiques intéressantes pour l'isomérisation des paraffines dans laquelle un catalyseur platine-tungstène/zircone calciné à 600°C présente une activité, et se régénère réversiblement (cf. Exemple C *infra*).

#### **Exemple B : Exemple de conversion de dibenzothiophène en sulfone**

Avec chacun des catalyseurs Zr-1, Zr-2, Zr-3 et Zr-4 précédemment décrits, on réalise des essais d'oxydation de dibenzothiophène (0,5 mmol) avec du peroxyde d'hydrogène (5 mmol) dans 10 mL d'acétonitrile, à une température de 298 K (60°C), et une quantité de catalyseur de 0,1 g. Les réactions sont conduites dans un réacteur de 30 mL muni d'un réfrigérant et d'un septum pour le prélèvement d'échantillons. La température est stabilisée par bain d'huile.

Les résultats sont présentés sur la Figure II. La conversion de DBT en sulfone est obtenue avec un ordre d'activité Zr-1 > Zr-4 > Zr-3 > Zr-2, identique à celui de la teneur en tungstène dans les catalyseurs. L'équilibre est atteint en 5 minutes avec des conversions allant jusqu'à 99 % pour le solide Zr-1. Cette haute activité est attribuée au tungstène tétraédrique formé à partir de l'acide peroxotungstique. Aucune formation d'acétamide (provenant de l'acétonitrile)

n'a été observée, montrant que le mécanisme de la réaction est différent des mécanismes basiques connus.

À titre de comparaison, un test comparatif a été conduit, dans les mêmes conditions (DBT : 0,5 mmol,  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 5 mmol, solvant : acétonitrile, température de réaction :  $60^\circ\text{C}$ ), avec 100 mg du catalyseur  $\text{ZW}_1$  calciné à  $800^\circ\text{C}$ . Le pourcentage de conversion en fonction du temps est présenté à la Figure III et montre clairement la supériorité du catalyseur Zr-1 de la présente invention.

#### 10      ***Effets de la concentration en oxydant***

L'utilisation de quantités élevées de peroxyde d'hydrogène a des répercussions sur les coûts fixes du procédé et il est donc nécessaire de déterminer la concentration minimale d'oxydant qui peut être utilisé sans perte d'activité. En reprenant les conditions opératoires exposées précédemment, divers tests ont été réalisés en faisant varier la concentration de l'oxydant. Le solvant utilisé dans ces expériences est le 2-butanol. Les résultats sont présentés sur la Figure IV, où apparaissent les divers taux de conversion du DBT en fonction du temps, pour des rapports oxydant/DBT variant de 1 à 10.

La conclusion de ces tests est qu'il est possible de travailler avec des ratios oxydant/DBT inférieurs à 10. En particulier, un ratio égal à 4 est acceptable sans perte d'activité, et une conversion de 70 % peut être atteinte avec un rapport de 2, ce qui peut rendre le procédé économiquement plus attractif.

#### 25      **Exemple C : Exemple d'isomérisation d'alcanes**

Cet exemple présente la capacité des catalyseurs selon l'invention à isomériser sélectivement l'hexane en méthylpentanes.

On réalise un mélange mécanique de 80 mg de zircone tungstée selon l'invention avec 80 mg de platine/silice ( $\text{Pt/SiO}_2$ ). La réaction est conduite en phase gazeuse à  $225^\circ\text{C}$ , sous débit d'hydrogène et d'azote, avec  $D_T = 1,9 \text{ L/h}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 5,60 \text{ kPa}$  et  $P_{\text{Hexane}} = 5,47 \text{ kPa}$ .

La réaction se produit par catalyse bi-fonctionnelle, et dans les conditions de la réaction, la vitesse est limitée par la fonction acide. Ce test permet donc de constater (voir Figure V) la plus forte acidité de la préparation revendiquée, après calcination à plus basse température (700°C contre 800°C pour ZW<sub>I</sub>).

**Exemple D : Exemple d'époxydation d'oléfines**

On réalise l'époxydation de 5 mmol de cyclohexène, avec 12,5 mmol de peroxyde d'hydrogène et 0,1 g de catalyseur Zr-3 décrit précédemment, dans 10 mL de méthanol. La réaction est étudiée à 298 K et à 348 K et les résultats, après une heure de réaction sont présentés dans le tableau V suivant :

**- Tableau V -**

Catalyseur	Rendement époxydation (%)	Oxydant	Température (K)
Zr-3	9,8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	298
Zr-3	38,1	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	348
Zr-3	27,9	TBHP	348

Les produits sont l'époxyde seul à 298 K et le cyclohexanediol à 348 K.



## REVENDEICATIONS

- 5                   1. Solide comprenant une monocouche d'oxyde de tungstène sur un support zircone, caractérisé en ce que le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination.
2. Solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que :
- 10               a) le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination ;
- b) la surface spécifique du solide, après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C, est comprise entre 50 et 300 m<sup>2</sup>/g, plus
- 15               particulièrement entre 65 et 200 m<sup>2</sup>/g, avantageusement entre 86 et 150 m<sup>2</sup>/g.
3. Solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que :
- a) le tungstène présente une coordination tétraédrique, avant et après calcination ;
- 20               b) la surface spécifique du solide, après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C, est comprise entre 50 et 300 m<sup>2</sup>/g, plus particulièrement entre 65 et 200 m<sup>2</sup>/g, avantageusement entre 86 et 150 m<sup>2</sup>/g ;
- c) le solide présente une acidité totale mesurée par adsorption
- 25               d'ammoniac comprise entre 0,1 et 0,5 mmol/g, de préférence entre 0,2 et 0,4 mmol/g, avantageusement d'environ 0,35 mmol/g de solide, après chauffage à une température inférieure à 800°C, de préférence inférieure à 700°C, notamment inférieure à ou voisine de 600°C.
- 30               4. Solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ratio tungstène/zircone, exprimé en poids

de tungstène, est compris entre 0,5% et 80%, avantageusement entre 1% et 40%, de préférence entre 2% et 25%.

5 5. Solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que tout ou partie du support zircon est remplacé par un support en dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ).

10 6. Solide selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un ou plusieurs métaux choisis parmi le platine, le rhodium, le cobalt, le palladium, le nickel et le fer.

15 7. Solide selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que sa température d'activation et/ou de régénération est inférieure à  $800^\circ\text{C}$ , plus particulièrement inférieure à  $700^\circ\text{C}$ , avantageusement voisine ou inférieure à  $600^\circ\text{C}$ .

20 8. Procédé de préparation d'un solide selon l'un des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une monocouche d'ions  $\text{WO}_4^{2-}$  est déposée sur un support zircon.

9. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

a) oxydation d'acide tungstique en acide peroxotungstique ( $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$ ) ;

25 b) échange d'anions, en milieu acide, de préférence inférieur à pH 3, entre la solution d'acide peroxotungstique ainsi obtenu et un support zircon ( $\text{ZrO}_2$ ) hydraté ; et

c) récupération du solide tungstène/zircon.

30 10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

a) oxydation de trioxyde de tungstène ( $\text{WO}_3$ ) hydraté en présence d'un agent d'oxydation ;

b) échange d'anions, en milieu acide, de préférence inférieur à pH 3, entre la solution d'acide peroxotungstique ainsi obtenu et un support  
5 zircon (ZrO<sub>2</sub>) hydraté ; et

c) récupération du solide tungstène/zircon.

11. Utilisation d'un solide selon l'une des revendications 1 à 7 comme catalyseur de réactions d'oxydation, d'époxydation, d'hydrodésulfuration  
10 d'isomérisation de paraffines et d'oléfines, d'hydrogénation de composés aromatiques, d'oxydation de composés soufrés ou d'oléfines.

12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que la réaction catalysée est une réaction à catalyse acide.

13. Utilisation selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisée en ce que la réaction est une réaction catalytique d'oxydation de dérivés soufrés, notamment ceux présents dans les hydrocarbures, avant voire après raffinage.

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 pour la désulfuration des hydrocarbures, notamment des carburants, par exemple les essences, kérosènes et gazoles.

15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisée en ce que la réaction est une réaction catalytique d'oxydation de benzothiophènes et/ou dibenzothiophènes, substitués ou non.

16. Procédé de désulfuration par oxydation de composés ou de compositions contenant des composés soufrés, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

a) mise en contact du composé ou de la composition à désulfurer avec un agent oxydant et un solide comprenant une monocouche de tungstène tétraédrique, déposée sur un support zircone ;

5 b) réalisation de la réaction d'oxydation, dans un solvant approprié, de préférence à pression atmosphérique, et à une température appropriée, de préférence entre 20°C et la température d'ébullition du solvant ;

c) élimination des produits d'oxydation du composé ou de la composition de départ.

10 17. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le support zircone peut être remplacé en totalité ou en partie par un support en dioxyde titane (TiO<sub>2</sub>).

15 18. Procédé selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisé en ce que les composés ou les compositions à désulfurer sont des produits raffinés ou non, issus de la distillation du pétrole, en particulier des hydrocarbures, et notamment les carburants, en particulier les essences, kérosènes et gazoles, plus spécifiquement les gazoles.

20 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que les composés sont des dérivés thiophéniques, en particulier les benzothiophènes, les dibenzothiophènes et leurs dérivés, notamment substitués.

25 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisé en ce que l'agent oxydant est choisi parmi les peroxydes, notamment le peroxyde d'hydrogène ou l'hydroperoxyde de tert-butyle, ces agents oxydants pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

30 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que le solvant de la réaction est choisi parmi le composé ou la

composition à traiter, l'eau, les alcanes, les alcanols, les solvants polaires, ces solvants pouvant être utilisés seuls ou en mélange.

5           22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, caractérisé en ce qu'il est réalisé en milieu homogène, hétérogène, monophasique, biphasique, voire triphasique.

10           23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 22, caractérisé en ce que le rapport oxydant/composés à oxyder est compris entre 100/1 et 1/100, de préférence entre 100/1 et 1/1, de préférence encore entre 20/1 et 1/1, et tout particulièrement compris entre 10/1 et 2/1.

15           24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 23, caractérisé en ce que le produit d'oxydation est éliminé du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation.

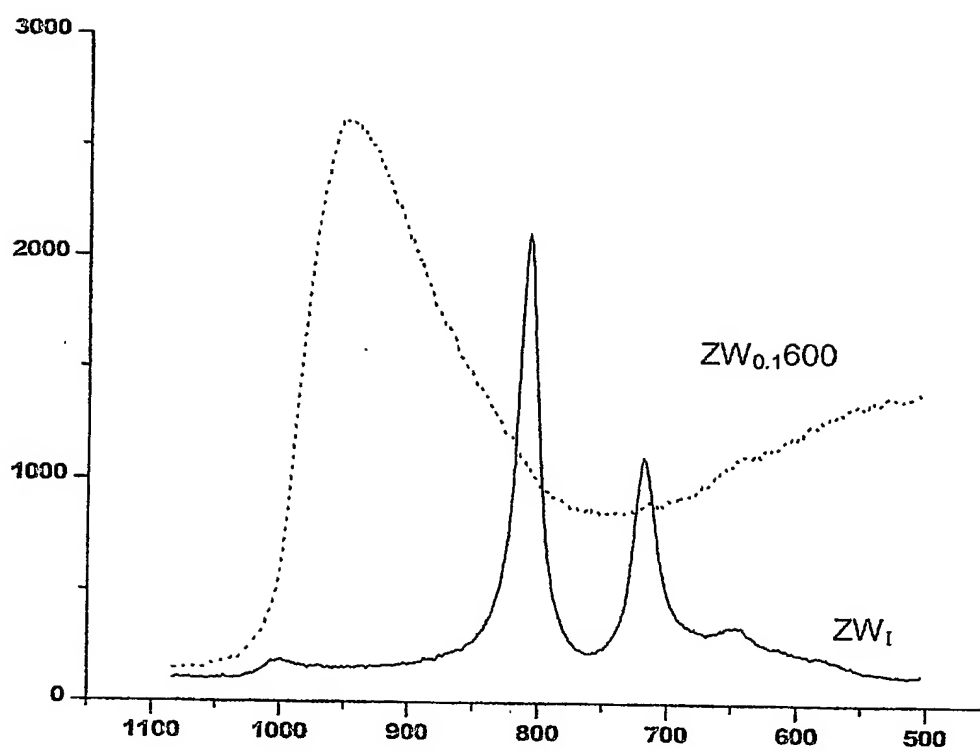
          25. Carburant désulfuré, substantiellement obtenu selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 16 à 24.

20           26. Carburant selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'il s'agit de gazole.

1/3

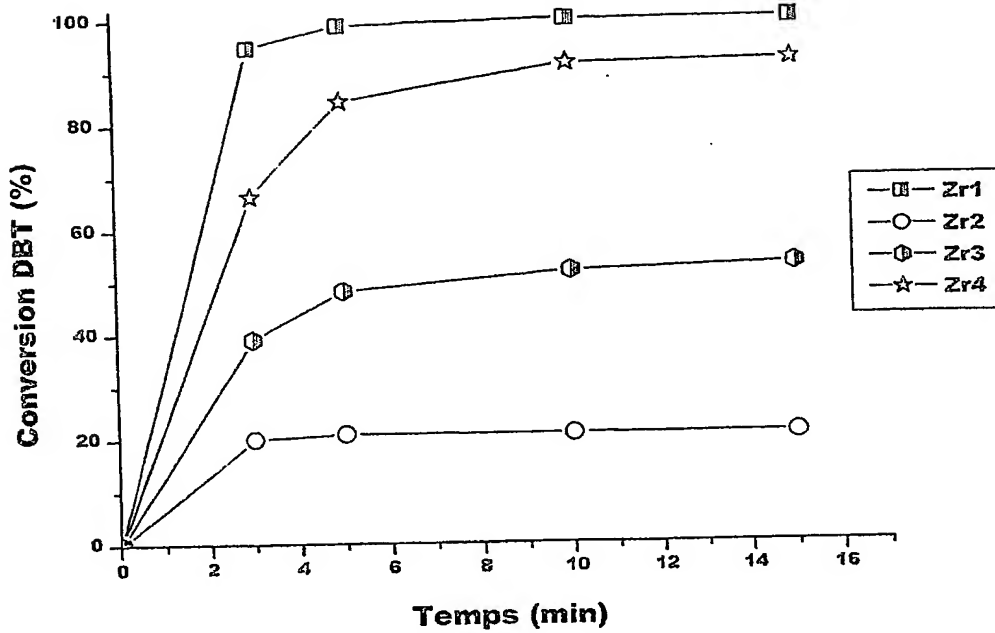
5

-- Figure I --



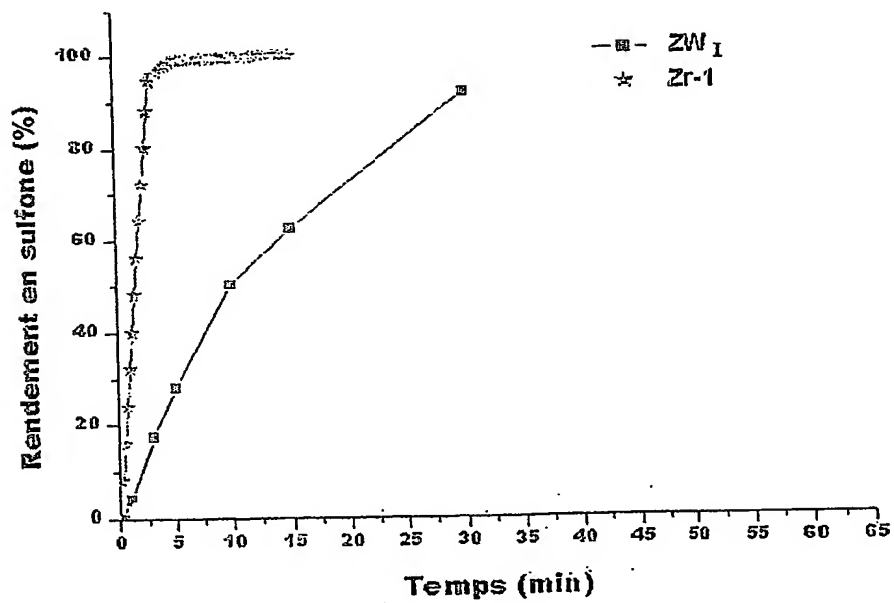
2/3

-- Figure II --

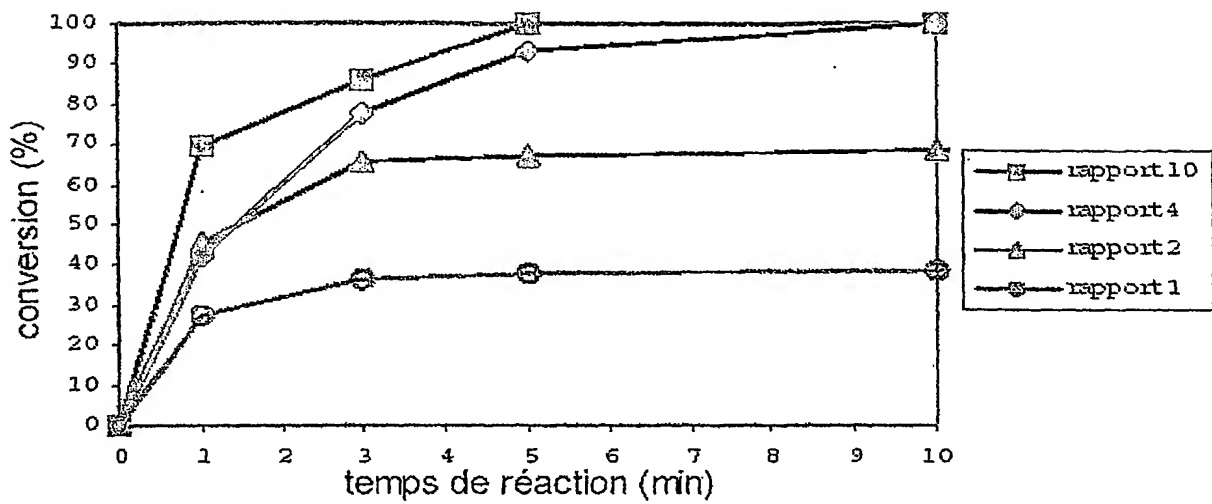


5

-- Figure III --



3/3

-- Figure IV --

20

-- Figure V --